

**РЕНТГЕНОВСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА МЕЖДУ  
ЛИФШИЦЕВСКИМИ СВЕРХСТРУКТУРАМИ С  $k = (001)$   
И  $k = 0$  В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ВОДОРОДА  $ZrV_2D_{3\pm\delta}$**

© *А.В.Иродова, О.А.Лаврова, Г.В.Ласкова, Н.Л.Митрофанов*

Российский научный центр «Курчатовский институт»,  
123182 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 17 января 1996 г.)

В окончательной редакции 23 апреля 1996 г.)

Проведено рентгеновское дифракционное исследование концентрационной зависимости искажений металлической матрицы в упорядоченных твердых растворах  $ZrV_2D_x$  ( $2.6 < x < 4$ ) при переходе между лифшицевскими сверхструктурами с волновыми векторами  $k = (001)$  и  $k = 0$ . Установлено, что на границе своего существования, при  $x = 3$ , сверхструктура с  $k = (001)$  скачком переходит в промежуточную (псевдо) тетрагональную фазу, которая затем непрерывно трансформируется в тетрагональную сверхструктуру с  $k = 0$ . На основе полученных результатов и имеющейся структурной информации предложен механизм превращения между лифшицевскими сверхструктурами.

Как показано в недавнем нейтроноструктурном исследовании [1], лифшицевская сверхструктура  $ZrV_2D_{3-\delta}$  ( $0 < \delta < 0.4$ ) с волновым вектором  $k = (001)$  и следующая за ней по концентрации  $ZrV_2D_{4-\delta}$  ( $0 \leq \delta < 0.5$ ) и  $k = 0$  генетически связаны между собой: первая является производной от второй. Из общих соображений можно ожидать, что такие сверхструктуры будут легко преобразовываться друг в друга, однако конкретный механизм превращения заранее не очевиден. Из фазовой диаграммы [2] известно, что в данном случае переход между сверхструктурами осуществляется через некую промежуточную фазу с нечетко выраженными границами. В настоящей работе приводятся результаты рентгеновского дифракционного исследования этого превращения.

Эксперименты проводили при температуре 80 К на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4, используя характеристическое  $CuK_{\alpha}$ -излучение, в диапазоне концентраций твердого раствора  $2.65 \leq D/ZrV_2 \leq 3.9$ , перекрывающем области существования лифшицевских сверхструктур и промежуточной фазы. Методика приготовления образцов подробно описана в [3]. Обработку полученных данных выполняли методом профильного анализа по модифицированной программе DBW3.2S [4].

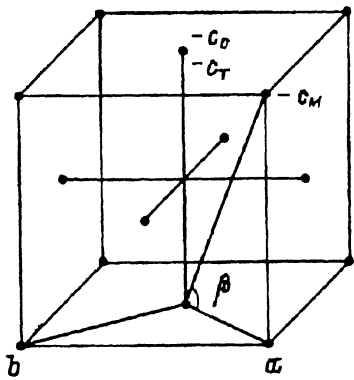


Рис. 1. Ориентация элементарных ячеек сверхструктур с волновыми векторами  $k = (001)$  и  $k = 0$  относительно ГЦК-ячейки неупорядоченного твердого раствора  $ZrV_2D_{3\pm\delta}$ .  
 $k = (001)$ : ( $a, b, c_M$ ) — истинная моноклинная, ( $a, b, c_O$ ) — псевдоорторомбическая;  $k = 0$ : ( $a, b, c_T$ ) — тетрагональная.

Для упорядоченных твердых растворов  $ZrV_2-D$  профиль рентгеновской дифракционной картины формируется практически исключительно за счет рассеяния на металлической матрице (поскольку интенсивность рассеяния на водородной подрешетке почти на три порядка слабее) и определяется типом и величиной искажений элементарной ячейки [3]. Истинная моноклинная ячейка сверхструктуры с  $k = (001)$  [1] ( $a, b, c_M$  на рис. 1) применительно к металлической матрице может быть с хорошей точностью заменена на орторомбическую [3] ( $a, b, c_O$  на рис. 1). Последняя в свою очередь совпадает по ориентации с тетрагональной ячейкой сверхструктуры с  $k = 0$  [3,5] ( $a, b, c_T = c_O$  на рис. 1). Вопрос, на который требуется получить ответ, заключается в том, насколько непрерывно совершается переход от орторомбической (или в общем случае моноклинной) к тетрагональной решетке.

Согласно предварительным оценкам, выполненным на основании имеющихся данных [3], для количественного определения искажений решетки во всем интервале перехода лучше всего подходят два участка

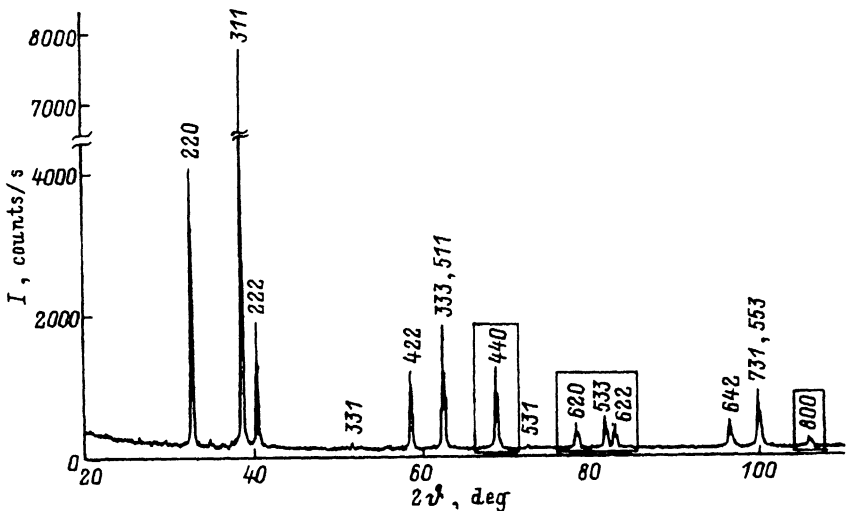


Рис. 2. Рентгенограмма неупорядоченного твердого раствора  $ZrV_2D_{2.88}$ .  $CuK_\alpha$ -излучение,  $T = 300$  К, индиферирование в ГЦК-ячейке. Рамками выделены области, использованные для количественных определений искажений решетки.

дифракционной картины — те, на которых расположены пики с индексами (440) и (800) в кубической ячейке неупорядоченной фазы (рис. 2). Для дополнительного контроля более или менее информативно можно также использовать район пиков (620), (533) и (622) (рис. 2). Остальные участки дифракционной картины, как показало компьютерное моделирование, мало пригодны для количественных определений либо из-за недостаточного расщепления пиков (на малых углах рассеяния), либо вследствие сильного, сравнимого с расщеплением, смещения картин с различными длинами волн  $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ ,  $K_{\alpha 2}$  (на больших углах), что приводит к неоднозначности в интерпретации профиля.

Проведенные эксперименты показали, что качественное изменение профиля дифракционной картины имеет место в единственном очень узком интервале концентраций твердого раствора  $2.9 < D/\text{ZrV}_2 < 3.0$  (рис. 3). Вне его профиль соответствует либо (при  $D/\text{ZrV}_2 < 2.9$ ) орторомбическим искажениям решетки того же типа, что и в сверхструктуре с  $k = (001)$ , либо (при  $D/\text{ZrV}_2 > 3.0$ ) тетрагональным искажениям,

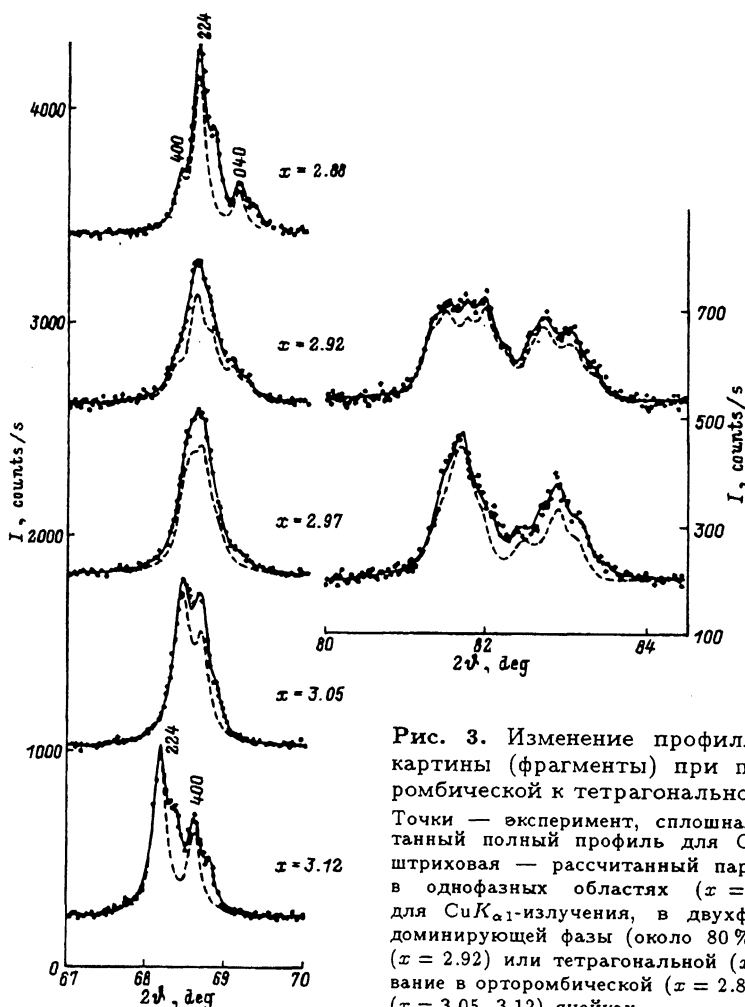


Рис. 3. Изменение профиля дифракционной картины (фрагменты) при переходе от орторомбической к тетрагональной фазе.

Точки — эксперимент, сплошная линия — рассчитанный полный профиль для  $\text{Cu}K_{\alpha 1, \alpha 2}$ -излучения, штриховая — рассчитанный частичный профиль: в однофазных областях ( $x = 2.88, 3.05, 3.12$ ) для  $\text{Cu}K_{\alpha 1}$ -излучения, в двухфазной области для доминирующей фазы (около 80%): орторомбической ( $x = 2.92$ ) или тетрагональной ( $x = 2.97$ ); индексирование в орторомбической ( $x = 2.88$ ) и тетрагональной ( $x = 3.05, 3.12$ ) ячейках.

как в сверхструктуре с  $k = 0$ . В обоих случаях степень искажений решетки плавно нарастает по мере увеличения концентрации водорода (рис. 4), а сам переход от орторомбической к тетрагональной фазе совершается без сколько-нибудь заметного скачка объема. В переходной области  $2.9 < D/ZrV_2 < 3.0$  сосуществуют обе, орторомбическая и тетрагональная, фазы. Ранее [1] по кристаллохимическим соображениям эта область, точнее, концентрация  $D/ZrV_2 = 3$  была признана предельной для сверхструктуры с  $k = (001)$ , выше которой ее реализация невозможна. Теперь это заключение получило прямое подтверждение (рис. 4): при  $D/ZrV_2 = 3$  сверхструктура с  $k = (001)$  трансформируется в некую промежуточную (псевдо) тетрагональную фазу, которая затем непрерывно переходит в сверхструктуру с  $k = 0$ .

Принимая во внимание структурные данные [1], можно предположить следующий механизм этого превращения. Обе сверхструктуры, как показано в [1], сформированы на основе ГЦК-решетки, состоят из одних и тех же структурных блоков — «узлов» — и различаются только ориентацией их в пространстве (рис. 4, вверху). В сверхструктуре с  $k = 0$  (рис. 4, вверху справа) все «узлы», назовем их «белыми», ориентированы одинаково (обозначены светлыми кружками). В сверхструктуре с  $k = (001)$  (рис. 4, вверху слева) половина «узлов» — «черные» (обозначены темными кружками): они развернуты относительно «белых узлов» на небольшой угол. В этом варианте часть позиций внедрения оказывается недоступной для атомов водорода, и область существования сверхструктуры ограничивается сверху составом  $ZrV_2D_3$  [1]. Естественно предположить, что в переходной области  $3 < D/ZrV_2 < 3.5$ , где реализуется промежуточная фаза, изменения

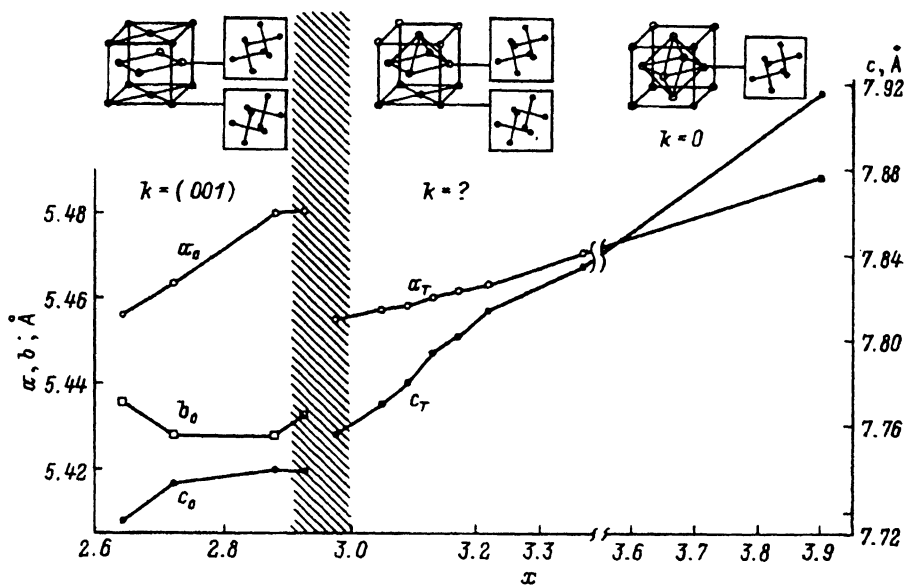


Рис. 4. Концентрационные изменения параметров элементарной ячейки в упорядоченных твердых растворах  $ZrV_2D_x$  ( $2.6 < x < 4$ ) (см. рис. 1). Штриховкой обозначена двухфазная область (см. рис. 3). Вверху — схемы водородных сверхструктур (справа и слева) [1] и предполагаемой переходной фазы (в центре).

затрагивают в основном ориентацию «узлов», а не их структуру, а именно: какой-то один их тип, «черный» или «белый» (безразлично какой в силу кристаллографической эквивалентности обоих; например «белый», как изображено на рис. 4, вверху в центре), становится все более преобладающим по мере роста концентрации твердого раствора, пока наконец не произойдет переход в сверхструктуру с  $k = 0$ . В рамках этой модели получают естественное объяснение непрерывность перехода к сверхструктуре с  $k = 0$  (см. изменение параметров  $a$ ,  $b$ ,  $c$  на рис. 4) и отмечавшаяся ранее [6] несоразмерность промежуточной фазы, а также прослеживается в явном виде генезис сверхструктур. По аналогии с обычными веществами и превращениями в них этот переход, на наш взгляд, стоит ближе всего к ориентационному упорядочению в жидких кристаллах. Таким образом, здесь мы, по-видимому, впервые встречаемся с новым (в дополнение к уже известным газ-жидкость и жидкость-кристалл [6]) типом превращений «решеточного элемента», каким является водород в интерметаллидах [7]. Окончательное заключение на этот счет может быть сделано после прямого наблюдения изменений в водородной подрешетке с помощью дифракции нейтронов.

Авторы признательны В.А. Соменкову и П.П. Паршину за внимание к работе и полезные обсуждения, В.Г. Федорову за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 93-02-2585 и 96-02-19775а).

#### Список литературы

- [1] А.В. Иродова, И.И. Борисов. ФТТ **36**, 6, 1754 (1994).
- [2] А.В. Иродова, О.А. Лаврова, Г.В. Ласкова, М.Е. Кост, Л.Н. Падурец, А.Л. Шиллов. ЖНХ **33**, 7, 1879 (1988).
- [3] А.В. Иродова, И.И. Борисов, О.А. Лаврова, Г.В. Ласкова, Л.Н. Падурец, С.А. Припадчев. ФТТ **25**, 5, 1299 (1983).
- [4] D. Wiles, R. Young. J. Appl. Cryst. **14**, 149 (1981).
- [5] J.J. Didisheim, K. Yvon, P. Fischer, P. Tissot. Solid State Commun. **38**, 637 (1981).
- [6] V.A. Somenkov, S.Sh. Shilstein. Prog. Mater. Sci. **24**, 267 (1980).
- [7] V.A. Somenkov, A.V. Irodova. J. Less-Common Met. **101**, 481 (1984).